

Es zeigt sich, daß auf 1 Atom Cr bei den blauen Perchromaten 5 Äquiv. = 2.5 Atome O_a und bei den roten Perchromaten 7 Äquiv. = 3.5 Atome O_a kommen (Tab. I).

Tabelle I.

Perchromat	Angew. g	mmol Cr	a $KMnO_4$	b CrO_4''	c $Na_2S_2O_3$	a+b-c = $\frac{1}{10}$ mval O_a	Cr: O_a
$K_2Cr_2O_{12} + 2H_2O$	0.1184	0.5767	51.20	17.30	41.90	26.60	2:4.62
„	0.1308	0.6371	52.80	19.10	41.90	30.00	2:4.72
„	0.1352	0.6585	49.75	19.87	37.74	31.79	2:4.82
„	0.1287	0.6269	49.75	18.80	38.15	30.40	2:4.84
$(NH_4)_2Cr_2O_{12} + 2H_2O$	0.1592	0.8650	49.75	25.95	33.25	42.45	2:4.90
„	0.1600	0.8694	49.75	26.08	32.97	42.86	2:4.94
„	0.1752	0.9518	49.75	28.60	31.20	47.15	2:4.96
$K_6Cr_2O_{16}$	0.1305	0.4390	50.00	13.17	32.97	30.20	2:6.88
„	0.1277	0.4295	50.00	12.88	33.38	29.50	2:6.86
„	0.1213	0.4080	52.30	12.30	37.40	27.70	2:6.78
„	0.1322	0.4447	50.00	13.34	33.70	30.64	2:6.90

59. Philipp Ellinger und Walter Koschara: Über eine neue Gruppe tierischer Farbstoffe (Lyochrome) (I. (vorläufige) Mitteilung).

[Aus d. Pharmakolog. Institut d. Medizin. Akademie Düsseldorf.]

(Eingegangen am 11. Januar 1933.)

Bei der Beobachtung von Leber und Niere bei Frosch, Ratte und Maus im Intravital-Mikroskop¹⁾ zeigt sich eine mehr oder minder ausgeprägte Spontan-Fluoreszenz der Organe in gelb-grüner Farbe. Bei eiweißreicher Nahrung wächst die Intensität dieser Fluoreszenz, eiweiß-arme Kost schwächt sie ab. Die Fluoreszenz erscheint in der Leber diffus in den Leberzellen, in den Nieren in Granula in den Epithelien der zweiten Abschnitte. Die Leber enthält mehr fluoreszierende Substanz als die Niere. Beide Organe von Mensch und Hund fluoreszieren in gleicher Weise.

Versuche zur Isolierung des Farbstoffes aus Hunde-Leber erwiesen, daß er wasser-löslich ist und bei keinem pH von einem indifferenten Lösungsmittel aufgenommen wird. Seine Fluoreszenz tritt am deutlichsten in essigsaurer Lösung hervor. Bei Zusatz starker Säuren oder starker Alkalien zu den Farbstoff-Lösungen macht die gelb-grüne Fluoreszenz einer unspezifischen blauen Platz. Der Vorgang ist reversibel, und zwar in stark mineral-saurer Lösung noch nach mehrstündigem Kochen, in stark alkalischer Lösung dagegen nach kurzem Aufkochen nicht mehr. Am Licht verschwindet die gelb-grüne Fluoreszenz in kurzer Zeit.

Da die Isolierungs-Versuche aus der Leber zeigten, daß auch die farbstoff-reichsten Fraktionen einmal wenig Farbstoff enthielten und zum anderen schwer von störenden Begleitern zu befreien waren, war ein ergiebigeres Ausgangsmaterial zu suchen. Ein solches bietet sich in der Molke. Ihre Farb-

¹⁾ Ph. Ellinger u. A. Hirt, Ztschr. Anat. Entwickl.-Gesch. **90**, 791 [1929]; dieselben in E. Abderhalden, „Handbuch d. biol. Arbeitsmethoden“, Abt.V, Tl. 2/2, S. 1753 [1930].

stoffe²⁾ besitzen sämtliche, oben geschilderten Eigenschaften. Die Isolierung der fluoreszierenden Substanzen aus der Molke mit verhältnismäßig einfachen Laboratoriums-Mitteln ist uns erst möglich gewesen, als wir in der Fuller-Erde ein ausgezeichnetes Adsorptionsmittel für die Farbstoffe und im Pyridin, oder besser in Gemischen von Pyridin mit Essigsäure, ebenso ausgezeichnete Elutionsmittel fanden. So erhält man Farbstoff-Konzentrate, die man durch Abdestillieren und Ausäthern des in Wasser aufgenommenen Rückstandes reinigt. Weiterhin können Ballaststoffe durch Aceton-Fällung der in Eisessig gelösten Farbstoff-Konzentrate oder durch ein Entmischungsverfahren, das Methanol-Chloroform-Wasser benutzt, abgetrennt werden. Bei der ersten Methode bleiben die Farbstoffe in Eisessig-Aceton gelöst, bei der zweiten gehen sie in die obere Methanol-Wasser-Schicht. Nachdem so die Ballaststoffe weitgehend entfernt worden sind, erhält man aus Eisessig-Methanol ein Roh-krystallinat von Farbstoffen, das einen braungelben Lehm darstellt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser haben wir daraus bis jetzt 2 Farbstoffe der neuen Gruppe gewinnen können, vorläufig als a und b bezeichnet. Es sind prachtvoll krystallisierende, rote bis rotgelbe Substanzen, deren grün-gelbe Lösungen wäßrige Lösungen intensiv gelb-grün fluorescieren. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt. Das Krystallbild von a zeigt kugelige Aggregate, die radial geschichtet sind. Farbstoff b krystallisiert in hexagonalen Täfelchen, die nahezu Rhomboeder-Gestalt haben.

Die Lösungen der Farbstoffe röten blaues Lackmuspapier; beim Kochen mit Natronlauge werden sie unter Entwicklung von Ammoniak wasserhell. Die Präparate sind reich an Stickstoff und Sauerstoff, frei von Phosphor und Schwefel. Wir geben die prozentuale Zusammensetzung mit Vorbehalt wieder und verzichten bis zum Vorliegen weiterer Analysen-Daten auf die Aufstellung von Bruttoformeln:

Farbstoff a: Gef. C 33.5, H 4.0, N 21.6.

„ b: „ „ 35.7, „ 3.3, „ 32.0.

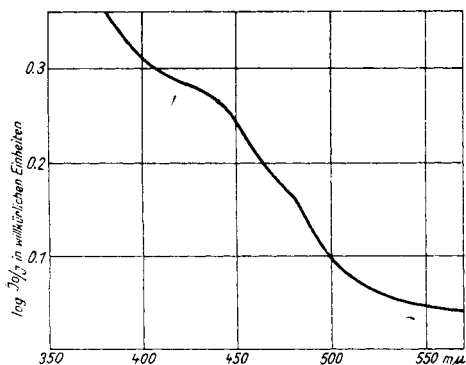


Fig. 1: Absorptionskurve von Lyo chrom a.

Der Farbstoff a besitzt das in Fig. 1 wiedergegebene Spektrum, das wir der Güte von Hrn. Prof. Dr. K. W. Hausser, Heidelberg verdanken.

Aus 10 l Molke erhalten wir bei schnellster Aufarbeitung (15 Stdn.) etwa 8 mg Roh-krystallinat.

Wir glauben, daß die neuen Farbstoffe in Beziehung stehen zu dem Farbstoff des 2. Atmungs-Fermentes von Warburg³⁾. Fluorescierende Farbstoff-Lösungen aus der Leber sind auch von K. G. Stern⁴⁾

²⁾ Über Versuche zur Isolierung des „Lactochroms“ vergl. Bleyer u. Kallmann, Biochem. Ztschr. **155**, 54 [1925], dort auch die ältere Literatur.

³⁾ O. Warburg u. W. Christian, Biochem. Ztschr. **254**, 438 [1932]; Naturwiss. **1932**, 980. ⁴⁾ K. G. Stern, Ztschr. physiol. Chem. **212**, 207 [1932].

beschrieben. Im Harn finden sich ebenfalls Farbstoffe der neuen Gruppe. Mit ihrer Isolierung sind wir beschäftigt.

Zusammenfassend handelt es sich um im Tierkörper vorkommende Farbstoffe, die in Wasser löslich und in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich sind, die mit gelb-grünem Licht fluorescieren, und deren Molekül viel Stickstoff und Sauerstoff enthält. Wir schlagen für diese Farbstoffgruppe den Namen „Lyochrome“ vor.

Für die Arbeit standen Mittel aus der Ella-Sachs-Plotz-Foundation zur Verfügung.

60. Richard Kuhn, Paul György und Theodor Wagner-Jauregg: Über eine neue Klasse von Naturfarbstoffen (Vorläufige Mitteilung).

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie. u. aus d. Kinder-Klinik d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. Januar 1933.)

Die Bearbeitung eines neuen Haut-Faktors (Vitamin H)¹⁾ hat die chemische und biologische Differenzierung vom Vitamin B₂ erforderlich gemacht, das als Pellagra-Faktor ebenfalls zu Haut-Erkrankungen in Beziehung stehen soll. Die vorliegenden Erfahrungen stellen die Verschiedenheit beider Nahrungs-Ergänzungstoffe außer Frage. Das Vitamin H ist, wie die besten, bisher dargestellten Präparate¹⁾ (Wirksamkeit 5 γ pro Tag und Ratte) zeigen, farblos. Bei der Untersuchung des Vitamins B₂ haben wir dagegen die auffallende Beobachtung gemacht, daß genügend gereinigte Lösungen leuchtend gelbe Farbe und intensiv grüne Fluoreszenz zeigen. Für das Vitamin B₂ ist Adsorption aus saurer Lösung an Fuller-Erde bekannt²⁾. Die Adsorbate lassen sich, wie wir gefunden haben, durch verdünntes Pyridin oder Ammoniak, vorteilhaft unter Zusatz von Alkohol, eluieren. Durch Zusatz von Alkohol oder Aceton zu den von Pyridin befreiten Elutionen werden Begleitstoffe so weit ausgefällt, daß die gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz rein zutage treten. Mit steigender biologischer Wirksamkeit (B₂) nimmt in allen bisher untersuchten Fällen auch die Farbstärke zu; Lösungen, die durch irgendwelche Operationen Farbe und Fluoreszenz verloren hatten (Ausnahme: Reduktion mit Hydro-sulfit, vergl. Fußnote 7), haben sich im Tierversuch immer wieder als wirkungslos erwiesen. Besonders auffallend ist der Zusammenhang zwischen der Verbreitung des Vitamins B₂ im Tier- und Pflanzenreich und der Verbreitung gelber, grün fluoreszierender, wasser-löslicher Farbstoffe. Von tierischen Organen sind reich an Vitamin B₂ und an solchen Farbstoffen Leber, Herz und Niere. Die Skelett-Muskulatur ist ärmer an Vitamin und Farbstoff als die eben angeführten Organe, aber farbstoff-reicher

¹⁾ P. György, Ztschr. ärztl. Fortbild. 28, 377 [1931]; vergl. auch W. Stepp-J. Kühnau im Handbuch d. norm. u. pathol. Physiol. XVIII, 140 [1932], Berlin. P. György, R. Kuhn u. E. Lederer, unveröffentlicht.

²⁾ Literatur bei E. Browning, The vitamins, London 1931, S. 294.